

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/033591 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 51/00, C08F 261/00, 2/44, C08K 3/22, 3/36, B32B 27/30 (SUZUKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 直樹 (SUGIYAMA, Naoki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10532
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-314128
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001) JP
- (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 鈴木 克美
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT CURABLE COMPOSITION, AND CURED PRODUCT AND LAMINATE THEREFROM

(54) 発明の名称: 光硬化性組成物、その硬化物、及び積層体

(57) Abstract: A light curable composition, which comprises (A) oxide particles of at least one element selected from the group consisting of silicon, aluminum, zirconium, titanium, zinc, germanium, indium, tin, antimony and cerium, (B) a polymer containing a hydroxyl group and having a weight average molecular weight of 10,000 or more and (C) a polyfunctional (meth)acrylate. The light curable composition has excellent applicability and is capable of forming a coating film which exhibits a high hardness and a high refractive index and also is excellent in the resistance to scuffing and in transparency.

(57) 要約:

(A) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子、(B) 重量平均分子量 10000 以上の水酸基含有重合体、及び (C) 多官能 (メタ) アクリレートを含むことを特徴とする光硬化性組成物。この光硬化性組成物は、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、高硬度及び高屈折率を有するとともに耐擦傷性及び透明性に優れた塗膜 (被膜) を形成し得る。

WO 03/033591 A1

This Page Blank (uspto)

明 細 書

光硬化性組成物、その硬化物、及び積層体

5 技術分野

本発明は、硬化性組成物、その硬化物及び積層体に関する。さらに詳しくは、優れた塗工性を有し、かつ各種基材〔例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、MS樹脂、PETなどのポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等のプラスチック、金属、木材、紙、ガラス、スレート等〕の表面に、高硬度及び高屈折率を有するとともに耐擦傷性及び透明性に優れた塗膜（被膜）を形成し得る硬化性組成物、その硬化物、並びに積層体に関する。本発明の硬化性組成物、その硬化物及び積層体は、例えば、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材；フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材等として、特に反射防止膜として好適に用いることができる。

20 背景技術

近年、各種基材表面の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のための保護コーティング材；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材として、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の表面に、硬度、耐擦傷性、耐摩耗性、低カール性、密着性、透明性、耐薬品性及び塗膜面の外観のいずれにも優れた硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要請されている。

また、フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜の用途においては、上記要請に加えて、高屈折率の硬化膜を形成し得る硬化性組成物が要請されている。

このような要請を満たすため、種々の組成物が提案されているが、硬化性組成物として優れた塗工性を有し、また硬化膜とした場合に、高硬度及び高屈折率を

有するとともに耐擦傷性並びに基材及び後述する積層体に用いる低屈折率層との密着性に優れ、さらにその硬化膜上に塗布によって低屈折率膜を積層した積層体とした場合に、低反射率を有するとともに耐薬品性に優れるという特性を備えたものはまだ得られていないのが現状である。

- 5 反射防止膜用材料として、例えば、熱硬化型ポリシロキサン組成物が知られており、特開昭61-247743号公報、特開平6-25599号公報、特開平7-331115号公報および特開平10-232301号公報等に開示されている。

- しかしながら、このような熱硬化型ポリシロキサン組成物を利用して得られる
10 反射防止膜は、耐擦傷性に乏しく、結果として、耐久性に乏しかった。

また、かかる反射防止膜を製造するにあたり、高温で、長時間にわたって加熱処理をする必要があり、生産性が低く、あるいは適用可能な基材の種類が限定された。

- そこで、特開平8-94806号公報に開示されているように、基材上に、微
15 粒子を高屈折率バインダー樹脂中に極在化させた高屈折率膜と、フッ素系共重合体からなる低屈折率膜とを順次に積層した反射防止膜用材料が提案されている。

- より具体的には、高屈折率膜を形成するのに、金属酸化物粒子等の微粒子層を工程紙上に予め形成しておき、それを基材上の高屈折率バインダー樹脂に対して圧接することにより、高屈折率バインダー樹脂中に微粒子層を埋設して、極在化
20 させている。

また、低屈折率膜については、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンからなるフッ素含有共重合体と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物と、重合開始剤とからなる樹脂組成物を硬化して、薄膜としている。

- しかしながら、このような熱硬化型ポリシロキサン組成物を利用して得られる
25 反射防止膜は、耐擦傷性に乏しく、結果として、耐久性に乏しかった。

本願は、上述の問題点を鑑みてなされたものであり、耐擦傷性および透明性等に優れた硬化物が得られる硬化性組成物、その硬化性組成物からなる硬化物及び積層体を提供することを目的とする。

- 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究した結果、特定元素の酸化物
30 粒子、(B) 水酸基含有重合体、及び(C) 多官能(メタ)アクリレートを含む

光硬化性組成物によって、上記諸特性を満たすものが得られることを見いだし、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の光硬化性組成物とその硬化物及び積層体を提供するものである。

5 発明の開示

- [1] (A) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子、(B) 重量平均分子量10000以上の水酸基含有重合体、及び(C) 多官能(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする光硬化性組成物。
- [2] 前記酸化物粒子(A)に重合性不飽和基を含む有機化合物(R)が結合していることを特徴とする上記の光硬化性組成物。
- [3] 前記(B)成分が、ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする上記の光硬化性組成物。
- 15 [4] 前記(B)成分が、ポリビニルブチラル樹脂であることを特徴とする上記の光硬化性組成物。
- [5] 前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分に加えて、(D)酸発生剤をさらに含有する上記の光硬化組成物。
- [6] 上記の光硬化性組成物を硬化してなる硬化物。
- 20 [7] 基材上に、上記の硬化物からなる層を有する積層体。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の硬化性組成物の各構成成分について具体的に説明する。

1. 酸化物粒子(A)

- 25 本発明に用いられる酸化物粒子(A)は、得られる硬化性組成物の硬化被膜の無色性の観点から、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素の酸化物粒子であり、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化インジウム、酸化
- 30 スズ、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化アンチモン、アンチモン含有酸化

スズ（ATO）、酸化セリウム等の粒子を挙げることができる。中でも、高硬度の観点から、シリカ、アルミナ、ジルコニア及び酸化アンチモンの粒子が好ましい。これらの酸化物粒子（A）は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

- 5 さらには、酸化物粒子（A）は、粉体状又は溶剤分散ゾルであることが好ましい。溶剤分散ゾルである場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等
10 のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセ
15 トアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

- 酸化物粒子（A）の数平均一次粒子径は、 $0.001\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.001\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ が
20 特に好ましい。数平均一次粒子径が $2\mu\text{m}$ を越えると、硬化物としたときの透明性が低下したり、被膜としたときの表面状態が悪化する傾向がある。一方、数平均一次粒子径が $0.001\mu\text{m}$ 未満では、十分な耐擦傷性が得られない。また、粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミン類を添加してもよい。

- 酸化物粒子（A）の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状であり、好ましくは、球状である。酸化物粒子（A）の比表面積（窒素を用いたBET比表面積測定法による）は、好ましくは、 $10\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは、 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ である。これら酸化物粒子（A）の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水もしくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして当業界
30 に知られている微粒子状の酸化物粒子の分散液を直接用いることができる。特に、

硬化物に優れた透明性を要求する用途においては酸化物の溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

ケイ素酸化物粒子（例えば、シリカ粒子）として市販されている商品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業（株）製 商品名：メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、日本アエロジル（株）製 商品名：アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子（株）製 商品名：シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業（株）製 商品名：E220A、E220、富士シリシア（株）製 商品名：SYLYSIA470、日本板硝子（株）製 商品名：SGフレーク等を挙げることができる。

また、アルミナ粒子の水分散品としては、日産化学工業（株）製 商品名：アルミナゾルー100、-200、-520；アルミナ粒子のイソプロパノール分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：AS-150I；アルミナ粒子のトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：AS-150T等を挙げることができる。

ジルコニア粒子のトルエン分散品としては、住友大阪セメント（株）製 商品名：HXU-110JC；アンチモン酸亜鉛粒子の水分散品としては、日産化学工業（株）製 商品名：セルナックス；アルミナ粒子、酸化チタン粒子、酸化スズ粒子、酸化インジウム粒子、酸化亜鉛粒子等の粉末若しくは溶剤分散品としては、シーアイ化成（株）製 商品名：ナノテック；ATO粒子の水分散ゾルとしては、石原産業（株）製 商品名：SN-100D；ITO粉末としては、三菱マテリアル（株）製の製品；酸化セリウム粒子の水分散液としては、多木化学（株）製 商品名：ニードラル等を挙げることができる。

酸化物粒子（A）の添加量は、光硬化性組成物を100重量%として、5～99重量%とするのが好ましく、さらに好ましくは、10～98重量%である。

2. 反応性粒子（RA）

本発明に用いられる酸化物粒子（A）は、重合性不飽和基を含む有機化合物

(R) (以下、「有機化合物 (R)」という。) を結合させた反応性粒子 (R A) として好適に用いられる。

(1) 有機化合物 (R)

本発明に用いられる有機化合物 (R) は、分子内に、重合性不飽和基を含む化合物であり、さらに、下記式 (1) に示す基を含む特定有機化合物であることが好ましい。



10 式 (1) 中、X は、NH、O (酸素原子) 又は S (イオウ原子) を示し、Y は、O 又は S を示す。

また、 $[\text{—O—C(=O)—NH—}]$ 基を含み、さらに、 $[\text{—O—C(=S)—NH—}]$ 基及び $[\text{—S—C(=O)—NH—}]$ 基の少なくとも 1 を含むものであることがさらに好ましい。また、この有機化合物 (R) は、分子内にシラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

① 重合性不飽和基

有機化合物 (R) に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げることもできる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

② 前記式 (1) に示す基

特定有機化合物は、前記式 (1) に示す基を、1 種単独で又は 2 種以上の組合わせとして有することができる。中でも、熱安定性の観点から、 $[\text{—O—C(=O)—NH—}]$ 基と、 $[\text{—O—C(=S)—NH—}]$ 基及び $[\text{—S—C(=O)—NH—}]$ 基の少なくとも 1 つとを併用することが好ましい。

前記式 (1) に示す基 $[\text{—X—C(=Y)—NH—}]$ があると、硬化物に優れた機械的強度、基材との密着性及び耐熱性等の特性を付与せしめるものと考えられる。

③シラノール基又は加水分解によってシラノール基を生成する基

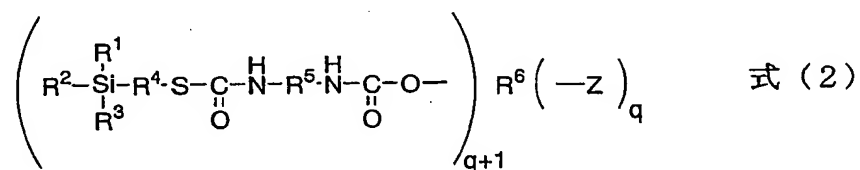
有機化合物（R）は、分子内にシラノール基を有する化合物（以下、「シラノール基含有化合物」という。）又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物（以下、「シラノール基生成化合物」という。）であることが好ましい。

- 5 のようなシラノール基生成化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、すなわち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。

- 10 シラノール基又はシラノール基生成化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、酸化物粒子（A）と結合する構成単位である。

④好ましい態様

- 15 有機化合物（R）の好ましい具体例としては、例えば、下記式（2）に示す化合物を挙げることができる。



- 式（2）中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、少なくとも一つはヒドロキシ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。これらのアルコキシ基およびアルキル基としては炭素数1～8のものが好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等が好ましい。またアリールオキシ基およびアリール基としては炭素数6～18のものが好ましく、具体的には、フェノキシ基、キシリルオキシ基、フェニル基、キシリル基等が好ましい。 R^1 （ R^2 ）（ R^3 ）Si-で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を
- 25
- 30

挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基等が好ましい。

- R^4 は、炭素数1～12の脂肪族または芳香族構造を有する2価の有機基を示し、その構造中に鎖状、分岐状または環状構造を含んでいてもよい。そのような構造単位として、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、メチルプロピレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の脂肪族基；シクロヘキシレン等の脂環式基；フェニレン、2-メチルフェニレン、3-メチルフェニレン、ピフェニレン等の芳香族基等を挙げることができる。これらの中で好ましい例はメチレン、プロピレン、シクロヘキシレン、フェニレン等である。
- 10 R^5 は2価の有機基を示し、分子量1万以下、特に分子量1000以下が好ましい。これらの有機基としては、脂肪族または芳香族構造を有する2価の有機基等が挙げられ、その構造として鎖状、分岐状または環状構造を含んでいてもよい。そのような構造単位として、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン、1-(メチルカルボキシル)-ペンタメチレン等の鎖状構造の骨格を有する2価の有機基；
- 15 イソフォロン、シクロヘキシルメタン、メチレンビス(4-シクロヘキサン)、水添ジエニルメタン、水添キシレン、水添トルエン等の脂環式構造の骨格を有する2価の有機基；およびベンゼン、トルエン、キシレン、パラフェニレン、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ナフタレン等の芳香環構造の骨格を有する
- 20 2価の有機基から選ぶことができる。

R^6 は $(q+1)$ 価の有機基であり、好ましくは鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

- Zは、重合性不飽和基を有する1価の有機基を示す。例えば、アクリロイル(オキシ)基、メタアクリロイル(オキシ)基、ビニル(オキシ)基、プロペニル(オキシ)基、ブタジエニル(オキシ)基、スチリル(オキシ)基、エチニル(オキシ)基、シンナモイル(オキシ)基、マレエート基、アクリルアミド基、メタアクリルアミド基等を挙げることができる。これらの中でアクリロイル(オキシ)基及びメタアクリロイル(オキシ)基が好ましい。
- 25

- また、qは、好ましくは1～20の整数であり、さらに好ましくは1～10の整数、特に好ましくは1～5の整数である。
- 30

本発明で用いられる有機化合物（R）の合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。

反応性粒子（RA）製造時においては、前記アルコキシシラン化合物を別途加水分解操作に付した後、これと粉体酸化物粒子又は酸化物粒子の溶剤分散ゾルを混合し、加熱、攪拌操作を行う方法；又は、前記アルコキシシラン化合物の加水分解を酸化物粒子の存在下で行う方法；また、他の成分、例えば、（B）水酸基含有重合体等の存在下、酸化物粒子の表面処理を行う方法等を選ぶことができる。この中では、前記アルコキシシラン化合物の加水分解を酸化物粒子の存在下で行う方法が好ましい。反応性粒子（RA）製造時、その温度は、好ましくは0℃以上150℃以下であり、さらに好ましくは20℃以上100℃以下である。また、処理時間は通常5分から24時間の範囲である。

反応性粒子（RA）製造時において、粉体状の酸化物粒子を用いる場合、前記アルコキシシラン化合物との反応を円滑に且つ均一に行わせることを目的として、有機溶剤を添加してもよい。そのような有機溶剤としては、前記酸化物粒子の溶剤分散ゾルの分散媒として用いたものと同じものを用いることができる。これらの溶剤の添加量は、反応を円滑、均一に行わせる目的に合う限り特に制限はない。

反応性粒子（RA）原料として酸化物粒子の溶剤分散ゾルを用いる場合、溶剤分散ゾルと、有機化合物（R）とを、少なくとも混合することにより製造することができる。ここで、反応初期の均一性を確保し、反応を円滑に進行させる目的で、水と均一に相溶する有機溶剤を添加してもよい。

また、反応性粒子（RA）製造時において、反応を促進するため、触媒として酸、塩又は塩基を添加してもよい。酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フタル酸、マロン酸、蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸；メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和有機酸を、塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩酸塩、テトラブチルアンモニウム塩酸塩等のアンモニウム塩を、また、塩基としては、例えば、アンモニア水、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の1級、2級又は3級脂肪族アミン、ピリジン等の芳香族アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウムヒドロキ

シド類等を挙げることができる。

これらの中で好ましい例は、酸としては、有機酸、不飽和有機酸、塩基としては3級アミン又は4級アンモニウムヒドロキシドである。これらの酸、塩又は塩基の添加量は、アルコキシシラン化合物100重量部に対して、好ましくは0.001重量部から1重量部、さらに好ましくは0.01重量部から0.1重量部である。

また、反応を促進するため、脱水剤を添加することも好ましい。脱水剤としては、ゼオライト、無水シリカ、無水アルミナ等の無機化合物や、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、テトラエトキシメタン、テトラブトキシメタン等の有機化合物を用いることができる。中でも、有機化合物が好ましく、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル等のオルトエステル類がさらに好ましい。

なお、反応性粒子(RA)に結合したアルコキシシラン化合物の量は、通常、乾燥粉体を空气中で完全に燃焼させた場合の重量減少%の恒量値として、空气中で110℃から800℃までの熱重量分析により求めることができる。

15 反応性粒子(RA)中の酸化物粒子(A)の含有量は、好ましくは、5~99重量%であり、さらに好ましくは、10~99重量%である。

酸化物粒子(A)に結合した有機化合物(R)の結合量が1重量%未満であると、組成物中における反応性粒子(RA)の分散性が十分でなく、得られる硬化物の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。

20 なお、反応性粒子(RA)の量は、固形分を意味し、反応性粒子(RA)が溶剤分散ゾルの形態で用いられるときは、その配合量には溶剤の量を含まない。

3. 水酸基含有重合体(B)

水酸基含有重合体(B)としては、分子内に水酸基を有する重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、ポリビニルアルコール系樹脂、
25 ポリアクリル系樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等のポリフェノール系樹脂、ポリフェノキシ樹脂、ポリパラビニルフェノール等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。ここで、ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂若しくはポリビニルアルコール樹脂等を挙げることができる。

30 ただし、これらの水酸基含有重合体のうち、基材に対する密着力や機械的特性

に優れており、しかも、酸化物粒子の均一分散が比較的容易な点から、ポリビニルブチラル樹脂が最も好ましい。

また、ポリビニルブチラル樹脂のうちでも、重量平均分子量は、3000以上、好ましくは10000以上であり、一分子中のポリビニルアルコール単位が
5 18重量%以上であり、かつ、ガラス転移点が70℃以上の物性を有するものがより好ましい。重量平均分子量が3000以上であれば、耐擦傷性の向上が認められるが、10000以上であると、より少ない添加量で耐擦傷性の向上効果が発現することから、他の物性、例えば透明性、塗工液の貯蔵安定性とのバランスを取りやすい点で好ましく、また、一分子中のポリビニルアルコール単位が18
10 重量%以上であると、粒子分散性に優れる点で好ましく、さらに、ガラス転移点が70℃以上であると、得られる塗膜が高強度となる、耐擦傷性に優れる点で好ましい。

ポリビニルブチラル樹脂の市販品としては、電気化学工業（株）製デンカブチラル2000-L、3000-1、3000-2、3000-4、積水化学
15 （株）製エスレックB、エスレックKなどを挙げることができる。

また、水酸基含有重合体（B）の添加量を、光硬化性組成物を100重量%として、0.01～20重量%の範囲内の値とするのが好ましく、0.5～10重量%の範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、水酸基含有重合体の添加量が0.01重量%未満となると、得られる硬化膜の耐擦傷性が低下する場合
20 があるためであり、一方、水酸基含有重合体の添加量が20重量部を超えると、相対的に酸化物微粒子量が減少し、硬化膜の屈折率の調整が困難となり、また酸化物粒子の分散性が低下し分散液の貯蔵安定性が損なわれる場合があるためである。

4. 多官能（メタ）アクリレート（C）

25 多官能（メタ）アクリレート（C）は、分子内に少なくとも二つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物であり、組成物の成膜性を高めるために好適に用いられる。

①多官能（メタ）アクリレート（C）の具体例

以下、本発明に用いられる（C）成分の具体例を列举する。

30 （C）成分としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジ

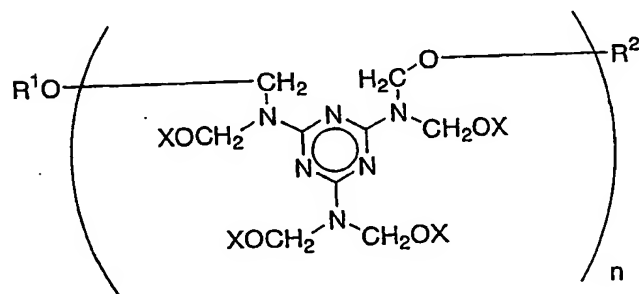
- トリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリス
- 5 (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、エチレングルコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングルコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングルコール
- 10 ジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングルコールジ (メタ) アクリレート、ビス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、及びこれらの出発アルコール類へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ (メタ) アクリレート類、分子内に2以上の (メタ) アクリロイル基を有するオリゴエステル (メタ) アクリレート類、オリゴエーテル (メタ) アクリレ
- 15 ト類、オリゴウレタン (メタ) アクリレート類、及びオリゴエポキシ (メタ) アクリレート類等を挙げることができる。この中では、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレートが好ましい。
- 20 このような (C) 成分の市販品としては、例えば、東亜合成 (株) 製 商品名: アロニックス M-400、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M
- 25 -1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬 (株) 製 商品名: KAYARAD D-310、D-330、DPHA、DPHA-2C、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPC
- 30 A-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、

SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、
 SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、S
 R-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、
 SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、S
 5 R-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、P
 ET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NP
 GDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-6
 20、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-7
 12、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、
 10 TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA、共栄
 社化学（株）製 商品名：ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、D
 TMP-4A等を挙げることができる。

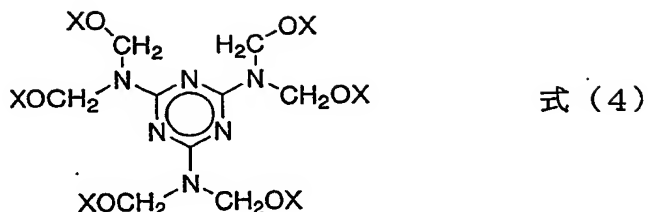
また、メラミン（メタ）アクリレート化合物も多官能（メタ）アクリレート
 （C）として好適に用いることができる。下記式（3）若しくは（4）に示す化
 15 合物又はこれらの混合物であることが好ましく、メラミン・ホルムアルデヒド・
 炭素数が1～12のアルキルモノアルコール縮合物と、2-ヒドロキシエチルア
 クリレートとの縮合物であることがさらに好ましい。

なお、本発明におけるメラミン（メタ）アクリレート化合物とは、分子中にメ
 ラミン環を有する（メタ）アクリレート化合物を意味する。

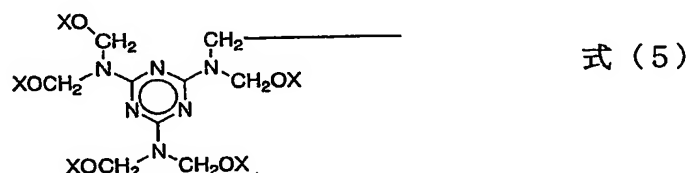
20 このメラミン（メタ）アクリレート化合物は、硬化物としたときの屈折率を高
 めるとともに、積層体の耐擦傷性、及び透明性を向上するために好適に用いられ
 る。



式（3）



前記式 (3) における R^1 、 R^2 は、1 価の有機基であればいずれの構造でも良いが、そのうち少なくとも一方が下記式 (5) に示される構造であることが好ましい。



式 (3)、(4)、及び (5) 中の X はそれぞれ独立に炭素数 1～5 のアルキル基、または (メタ) アクリロイルオキシアルキル基であり、そのうち少なくとも一つは (メタ) アクリロイルオキシアルキル基である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等を挙げることができる。また、(メタ) アクリロイルオキシアルキル基としては、例えば、アクリロイルオキシエチル基、メタクリロイルオキシエチル基、アクリロイルオキシイソプロピル基、メタクリロイルオキシイソプロピル基、アクリロイルオキシブチル基、メタクリロイルオキシブチル基等を挙げることができる。

式 (3) 中の n は、1～10 の整数である。

このようなメラミン (メタ) アクリレート化合物の市販品としては、例えば、アクゾアクチェンゲゼルシャフト製 商品名：SETACURE 591、三和ケミカル (株) 製 商品名：ニカラック MX-302 等を挙げることができる。

なお、本発明の組成物中には、(C) 成分の外に、必要に応じて、分子内に重合性不飽和基を 1 つ有する化合物を含有させてもよい。

②添加量

本発明に用いられる、(C) 成分の配合 (含有) 量は、光硬化性組成物を 100 重量%として、5～80 重量%配合することが好ましく、10～75 重量%が

さらに好ましい。

この理由は、添加量が5重量%未満となると、硬化性組成物を硬化させた時に、得られる硬化物の成膜性が不十分になる場合があるためであり、一方、添加量が80重量%を超えると、硬化膜の屈折率の調整が困難となり、また耐擦傷性が不

5 十分になる場合があるためである。

5. 酸発生剤 (D)

本発明の組成物においては、必要に応じて、前記反応性粒子 (RA)、(B) 成分、(C) 成分以外の配合成分として、酸発生剤 (D) を配合することができる。

10 このような酸発生剤 (D) としては、特に限定されないが、例えば、熱的にカチオン種を発生させる化合物等及び放射線 (光) 照射によりカチオン種を発生させる化合物等を挙げることができる。

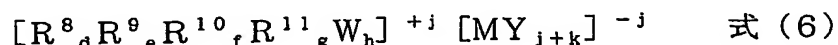
熱的にカチオン種を発生させる化合物としては、例えば、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン

15 酸、芳香族カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、リン酸エステル、金属塩等の化合物を挙げるすることができる。

これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

光照射によりカチオン種を発生させる化合物としては、例えば、下記式 (6) に示す構造を有するオニウム塩を好適例として挙げるすることができる。

20 このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である



(式 (6) 中、Wは、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、又はN≡N-であり、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は同一又は異なる有機基であり、d、e、f、及びgは、それぞれ0~3の整数であって、hは、(d+
25 e+f+g) がWの価数とhとの積に等しいことにより決定される整数である。

Mは、ハロゲン化物錯体 [MY_{j+k}] の中心原子を構成する金属又はメタロイドであり、例えば、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Yは、例えば、F、Cl、Br等のハロゲン原子であり、jは、ハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であ

30 り、kは、Yの原子価である。)

上記式(6)中における MY_{j+k} の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)等を挙げることができる。

- 5 また、式 $[MY_k(OH)^-]$ に示す陰イオンを有するオニウム塩を用いることもできる。さらに、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン、トリニトロトルエンスルホン酸陰イオン等の他の陰イオンを有するオニウム塩をで
10 あってもよい。

- 酸発生剤(D)として好適に用いられる市販品としては、三井サイテック(株)製 商品名:キャタリスト4040、キャタリスト4050、キャタリスト600、キャタリスト602、ユニオンカーバイド社製 商品名:UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、旭電化工業
15 (株)製 商品名:アデカオプトマー SP-150、SP-151、SP-170、SP-171、チバスペシャルティケミカルズ(株)製 商品名:イルガキュアー 261、日本曹達(株)製 商品名:CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064、サートマー社製 商品名:CD-1010、CD-1011、CD-1012、みどり化学(株)製 商品名:DTS-
20 102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103、日本化薬(株)製 商品名:PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T、三新化学工業(株)製 商品名:サンエイドSI-60(L)、SI-80(L)、SI-100(L)、SI-L145、SI-L150、SI-L16
25 0等を挙げることができる。これらのうち、

- キャタリスト4040、キャタリスト4050、キャタリスト600、キャタリスト602、アデカオプトマー SP-150、SP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103、サンエイドSI-100(L)、SI-L145、SI-L150が、分散液の貯蔵安定性を損なうことなく、硬化膜の耐擦
30 傷性を向上させることができることから好ましい。

本発明において必要に応じて用いられる酸発生剤（D）の配合量は、光硬化性組成物を100重量%として、0.01～20重量%配合することが好ましく、0.1～10重量%が、さらに好ましい。0.01重量%未満であると、酸発生剤の添加効果が発現しない場合があるためであり、一方、硬化触媒の添加量が25 0重量%を超えると、硬化物の透明性が不十分となり、また高屈折率材料の保存安定性が低下する場合があるためである。

したがって、導電性金属酸化物微粒子100重量%に対し、硬化触媒の添加量を0.5～20重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、1～10重量%の範囲内の値とするのがより好ましい。

10 さらに、酸発生剤に代えて、あるいは加えて、界面活性剤もしくは高分子凝集剤等を加えても良い。

界面活性剤としては、例えば、イオン種の面からは、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができ、また、化学種の面からは、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤等を挙げることができる。

15 高分子凝集剤としては、アミノアルキル（メタ）アクリレート4級塩（共）重合体、ポリアミノメチルアクリルアミド塩、ポリエチレンイミン、カチオン化デンプン、キトサンなどのカチオン性高分子凝集剤、アクリル酸塩（共）重合体、ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース塩などのアニオン性高分子凝集剤、ポリエーテル、アクリルアミド重合体、ノニルフェノールホルマリン縮合物のエチレンオキサイド付加物、ポリアルキレンポリアミンなどの非イオン性高分子凝集剤などが挙げられる。

6. 光重合開始剤

25 光重合開始剤は、組成物を硬化させるために用いられる。

①光重合開始剤

光重合開始剤の例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジ

メトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

なお、これらの光重合開始剤の中では、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドが好ましい。

ただし、本発明の硬化性組成物をより確実に硬化させることができることから、光重合開始剤としては、少なくとも1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含んでいることが特に好ましい。また、光硬化性組成物中の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの含有量は、1～5重量%が好ましい。

②添加量

本発明の硬化性組成物では、光重合開始剤の添加量が10重量%以下であることが好ましい。

この理由は、添加量10重量%を超えると、光重合開始剤自身が可塑剤として働き、硬化物の硬度が低下する場合があるためである。

7. 有機溶剤

本発明の硬化性組成物においては、上記(A)～(D)成分以外に、有機溶剤を配合することが好ましい。

有機溶剤としては特に制限されるものではないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-オクタノン、シクロヘキサノン、アセチルア

セトン等のケトン類、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、ジアセトンアルコール、3-プロポキシ-1-プロパノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル基含有アルコール類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の

5 ヒドロキシエステル類、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸ブチル等のβ-ケトエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-デカン等の脂肪族炭化水素類からなる群から選択される少なくとも一種の有機溶剤を使用することが好ましい。これらの中で、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセト

10 ン等のケトン類がより好ましい。

有機溶剤は、硬化性組成物の全固形分濃度が0.5～75%となるよう添加される。即ち、有機溶剤の添加量としては、全固形分を100重量部としたときに、33.3～19900重量部の範囲内の値が好ましい。

この理由は、有機溶剤の添加量が33.3重量部未満となると、硬化性組成物の

15 の粘度が増加して塗布性が低下する場合があるためであり、一方、19900重量部を越えると得られる硬化物の膜厚が薄すぎて十分な耐擦傷性が発現しない場合があるためである。

8. その他

本発明の硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、

20 光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させてもよい。

9. 調製方法

本発明の硬化性組成物は、上記(A)～(D)成分、及び有機溶剤と、必要に

25 応じて添加剤をそれぞれ添加して、室温または加熱条件下で混合することにより調製することができる。具体的には、ミキサ、ニーダー、ボールミル、三本ローラー等の混合機を用いて、調製することができる。ただし、加熱条件下で混合する場合には、重合開始剤、及び酸発生剤の分解開始温度以下で行うことが好ましい。

また、1 μm以下の薄膜を形成する場合、必要に応じて塗布前に本硬化性組成物

30 を有機溶剤で希釈し、塗布してもよい。

10. 組成物の塗布（コーティング）方法

本発明の組成物は反射防止膜や被覆材の用途に好適であり、反射防止や被覆の対象となる基材としては、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、MS樹脂、PETなどのポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等のプラスチック、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよく、コーティング方法は、通常のコーティング方法、例えばディッピングコート、スプレーコート、フローコート、シャワーコート、ロールコート、スピニングコート、刷毛塗り等を挙げることができる。これらコーティングにおける塗膜の厚さは、乾燥、硬化後、通常0.1～400 μm であり、好ましくは、1～200 μm である。

11. 硬化条件

硬化性組成物の硬化条件についても特に制限されるものではないが、例えば放射線を用いた場合、露光量を0.01～10 J/cm^2 の範囲内の値とするのが好ましい。

この理由は、露光量が0.01 J/cm^2 未満となると、硬化不良が生じる場合があるためであり、一方、露光量が10 J/cm^2 を超えると、硬化時間が過度に長くなる場合があるためである。

また、上記の理由により、露光量を0.1～5 J/cm^2 の範囲内の値とするのがより好ましく、0.3～3 J/cm^2 の範囲内の値とするのがより好ましい。

II. 硬化物

本発明の硬化物は、前記硬化性組成物を種々の基材、例えば、プラスチック基材にコーティングして硬化させることにより得ることができる。具体的には、組成物をコーティングし、好ましくは、0～200℃で揮発成分を乾燥させた後、上述の、熱及び／又は放射線で硬化処理を行うことにより被覆成形体として得ることができる。熱による場合の好ましい硬化条件は20～150℃であり、10秒～24時間の範囲内で行われる。放射線による場合、紫外線又は電子線を用いることが好ましい。そのような場合、好ましい紫外線の照射光量は0.01～10 J/cm^2 であり、より好ましくは、0.1～2 J/cm^2 である。また、好

ましい電子線の照射条件は、加圧電圧は10～300KV、電子密度は0.02～0.30mA/cm²であり、電子線照射量は1～10Mradである。

本発明の硬化物は、高硬度及び高屈折率を有するとともに、耐擦傷性並びに基材及び低屈折率層との密着性に優れた塗膜（被膜）を形成し得る特徴を有している。5
るので、フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜等として特に好適に用いられる。

III. 積層体

本発明の積層体は、前記硬化性組成物を硬化させてなる高屈折率の硬化膜及び低屈折率の膜をこの順に基材上に積層してなり、反射防止膜として特に好適なものである。10

本発明に用いられる基材としては特に制限はないが、反射防止膜として用いる場合には、例えば前述の、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂等）等を挙げることができる。15

本発明に用いられる低屈折率の膜としては、例えば、屈折率が1.38～1.45のフッ化マグネシウム、二酸化ケイ素等の金属酸化物膜、フッ素系コート材硬化膜等を挙げることができる。

前記硬化性組成物を硬化させてなる高屈折率の硬化膜上に低屈折率の膜を形成する方法としては、例えば、金属酸化物膜の場合には、真空蒸着やスパッタリング等を挙げることができ、またフッ素系コート材硬化膜の場合には、前述した組成物の塗布（コーティング）方法と同一の方法を挙げることができる。20

このように前記高屈折率の硬化膜と低屈折率の膜とを基材上に積層することによって、基材表面における光の反射を有効に防止することができる。

25 本発明の積層体は、低反射率を有するとともに耐薬品性に優れるため、フィルム型液晶素子、タッチパネル、プラスチック光学部品等の反射防止膜として特に好適に用いられる。

実施例

30 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例の記

載に限定されるものではない。また、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重量部を意味している。

分散例 1

微粒子の有機溶剤への分散

- 5 球状ジルコニア微粉末（住友大阪セメント（株）社製。数平均一次粒子径 0.01 μm ）300部をメチルエチルケトン（MEK）700部に添加し、ガラスビーズにて168時間分散を行い、カラスビーズを除去してメチルエチルケトンジルコニアゾル（A-1）950部を得た。分散ゾルをアルミ皿に2g秤量後、120℃のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、
- 10 30%であった。また、この固形物の電子顕微鏡観察の結果、短軸平均粒子径15nm、長軸平均粒子径20nm、アスペクト比1.3であった。

合成例 1

重合性不飽和基を有する有機化合物の合成

- 攪拌機付きの容器内のメルカプトプロピルトリメトキシシラン7.8部と、ジブチルスズジラウレート0.2部とからなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート20.6部を、乾燥空气中、50℃、1時間の条件で滴下した後、60℃、3時間の条件で、さらに攪拌した。
- 15

これにペンタエリスリトールトリアクリレート71.4部を、30℃、1時間の条件で滴下した後、60℃、3時間の条件で、さらに攪拌し、反応液とした。

- 20 この反応液中の生成物、即ち、重合性不飽和基を有する有機化合物における残存イソシアネート量をFT-IRで測定したところ、0.1重量%以下であり、各反応がほぼ定量的に行われたことを確認した。また、分子内に、チオウレタン結合と、ウレタン結合と、アルコキシシリル基と、重合性不飽和基とを有することを確認した。

25 合成例 2

反応性ジルコニア微粉末ゾル（RA-1）の合成

- 合成例1で合成した重合性不飽和基を有する有機化合物5.2部、分散例1で調製したメチルエチルケトンジルコニアゾル（A-1）（ジルコニア濃度30%）237部、イオン交換水0.1部、およびp-ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル0.03部の混合液を、60℃、3時間攪拌後、オルト蟻酸メチル
- 30

- エステル1. 0部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子(RA) (以下、「反応性粒子RA-1」という。)を得た。この反応性粒子RA-1をアルミ皿に2g秤量後、120℃のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、31%であった。また、反応性粒子RA-1を磁性ろつばに2g秤量後、80℃のホットプレート上で30分予備乾燥し、750℃のマッフル炉中で1時間焼成した後の無機残渣より、固形分中の無機含量を求めたところ、93%であった。

合成例3

反応性針状ATO微粉末ゾル(RA-2)の合成

- 10 攪拌機付きの容器内に、針状ATO分散液(石原テクノ(株)製、FSS-10M、分散溶媒メチルエチルケトン、固形分30重量%、ATO微粉末の短軸平均粒子径15nm、長軸平均粒子径150nm、アスペクト比10)95部と、合成例1で合成した重合性不飽和基を有する有機化合物0.8部と、蒸留水0.1部と、p-ヒドロキシフェニルモノメチルエーテル0.01部とを混合し、6
15 5℃で、加熱攪拌した。5時間後、オルト蟻酸メチルエステル0.3部を添加し、さらに1時間加熱し、反応性粒子(RA) (以下、「反応性粒子RA-2」という。)を得た。この反応性粒子RA-2の固形分含量、及び固形分中の無機含量を合成例1と同様に求めたところ、それぞれ30%、88%であった。

組成物の調製

- 20 以下、本発明の組成物の調製例を実施例1~10に示し、また比較調製例を比較例1~4に示す。また、各成分の配合重量比を表1に示す。

実施例1

- 紫外線を遮蔽した容器中において、合成例2で調製した反応性粒子RA-1 254.2部(反応性ジルコニア78.8部)、ジペンタエリスリトールペンタ
25 アクリレート(C-1)(日本化薬(株)製 商品名 KAYARAD DPH A-2C)9.8部、を混合したのち、固形分濃度が57.7%になるまでロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液に、ブチラール樹脂(B-1) 3.9部(電気化学工業(株))製 商品名 デンカブチラール2000-L。重量平均分子量46700、ポリビニルアルコール単位21wt%、ガラス転移
30 点 71℃)、酸発生剤(D-1) キタリスト4050(三井サイテック

(株)製)、イソプロピルアルコール溶液、固形分濃度55重量%) 13.5部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.5部、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1 0.5部、およびシクロヘキサノン36.3部を30℃で2時間攪拌することで均一な溶液の組成物を得た。この組成物を合成例2と同様に固形分含量を測定したところ、48%であった。

同様の操作法により、表1に示す実施例2、3、5、7、8、9及び10、比較例1、3、4及び5の各組成物を得た。

反応性粒子RA-1に代えて、合成例2で得た反応性粒子RA-1と合成例3で得た反応性粒子RA-2の混合物を用いた他は実施例1と同様にして、表1に示す実施例4、比較例2の各組成物を得た。

反応性粒子RA-1に代えて、分散例1で得た酸化物粒子A-1を用いた他は実施例1と同様にして、表1に示す実施例6の組成物を得た。

水酸基含有重合体B-1に代えて、ブチラル樹脂(B-2) 0.01部(電気化学工業(株))製 商品名 デンカブチラル3000-2(重量平均分子量104000、ポリビニルアルコール単位19wt%、ガラス転移点73℃)を用いた他は実施例1と同様の操作法により、表1に示す実施例7の組成物を得た。

水酸基含有重合体B-1に代えて、ノボラック樹脂(B-3) 6.0部(荒川化学工業(株))製 商品名 KP-911(重量平均分子量1000、ガラス転移温度143℃)を用いた他は実施例1と同様の操作法により、表1に示す比較例3の組成物を得た。

低屈折率膜用硬化性組成物(塗布液A)の調製

①水酸基を有する含フッ素重合体の調製

内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内を窒素ガスで十分置換処理した後、酢酸エチル500gと、エチルビニルエーテル(EVE)34.0gと、ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)41.6gと、パーフルオロプロピルビニルエーテル(FPVE)75.4gと、過酸化ラウロイル1.3gと、シリコン含有高分子アゾ開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名:VPS1001)7.5gと、反応性乳化剤(旭電化工業(株)製、商

品名：NE-30) 1 gとを仕込み、ドライアイスメタノールで -50°C まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

- 次いで、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 119.0 gをさらに仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が 70°C に達した時点での圧力は、 $5.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ を示した。その後、攪拌しながら、 70°C 、20時間の条件で反応を継続し、圧力が $2.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出し、オートクレーブを開放し、固形分濃度30重量%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を、メタノールに投入し、ポリマーを析出させた後、メタノールによりさらに洗淨し、 50°C で真空乾燥を行い、170 gの水酸基を有する含フッ素重合体を得た。

得られた水酸基を有する含フッ素重合体について、固有粘度 (N, N-ジメチルアセトアミド溶剤使用、測定温度 25°C) を測定したところ、 0.28 dl/g であった。

- また、かかる含フッ素重合体について、ガラス転移温度を、示差走査型熱量計 (DSC) を用い、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、窒素気流中の条件で測定したところ、 31°C であった。

また、かかる含フッ素重合体について、フッ素含量を、アリザリンコンプレクソン法を用いて測定したところ、 51.7% であった。

- さらに、かかる含フッ素重合体について、水酸基価を、無水酢酸を用いたアセチル化法により測定したところ、 102 mg KOH/g であった。

②低屈折率膜用硬化性組成物 (塗布液A) の調製

- 攪拌機付の容器内に、①で得られた水酸基を有する含フッ素共重合体100 gと、サイメル303 (三井サイテック (株) 製、アルコキシ化メチルメラミン化合物) 11.1 gと、メチルイソブチルケトン (以下、MIBKと称する。) 3,736 gとをそれぞれ添加し、 110°C 、5時間の条件で攪拌し、水酸基を有する含フッ素共重合体とサイメル303とを反応させた。

- 次いで、キャタリスト4040 (三井サイテック (株) 製、固形分濃度40重量%) 11.1 gをさらに添加し、10分間攪拌して、粘度 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (測定温度 25°C) の低屈折率膜用硬化性組成物 (以下、塗布液Aと称する場合があ

る。)を得た。

なお、得られた低屈折率膜用硬化性組成物（塗布液A）から得られる低屈折率膜の屈折率を測定した。すなわち、低屈折率膜用硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ（#3）を用いて、シリコンウエファ（膜厚1 μm ）上に塗工し、室温で
5 5分間風乾して、塗膜を形成した。

次いで、熱風乾燥器中において、140℃、1分間の条件で塗膜を加熱硬化させ、0.3 μm の膜厚の低屈折率膜を形成した。得られた低屈折率膜におけるNa-D線の屈折率を、測定温度25℃の条件で、分光エリプソメーターを用いて測定した。その結果、屈折率は1.40であった。

10 積層体（反射防止膜積層体）の作製

UV硬化性ハードコート材Z7503（JSR株式会社 製 固形分濃度50%）を、ワイヤーバーコータ（#20）を用いて、ポリエステルフィルムA4300（東洋紡績（株）製、膜厚188 μm 、）上に塗工し、オープン中、80℃、1分間の条件で乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中、メタルハライドランプを用いて、0.3 J/cm^2 の光照射条件で塗膜を紫外線硬化させ、膜厚10 μm のハードコート層を形成した。
15

次いで、本発明の実施例1～9、比較例1～5で得られた組成物を、膜厚に応じたワイヤーバーを装着したコーターを用いて、ハードコート層上に塗工し、オープン中、80℃、1分間の条件で乾燥し、塗膜を形成した。次いで、大気中、
20 メタルハライドランプを用いて、0.3 J/cm^2 の光照射条件で塗膜を紫外線硬化させ、表1記載の膜厚の高屈折率膜（中間層）を形成した。

さらに、得られた塗布液Aを、高屈折率膜（中間層）上に、ワイヤーバーコーター（#3）を用いて塗工し、室温で5分間風乾して、塗膜を形成した。この塗膜を、オープンを用いて140℃、1分の条件で加熱し、膜厚0.1 μm の低屈
25 折率膜を形成し、反射防止膜積層体を得た。

反射防止膜積層体の評価

得られた反射防止膜積層体における耐擦傷性を以下の基準で評価した。

また、得られた反射防止膜積層体における耐擦傷性、反射率、濁度（ヘイズ値）、および全光線透過率を下記に示す測定法により測定した。

30 ①耐擦傷性

得られた反射防止膜積層体の表面を#0000スチールウールにより、荷重200g/cm²の条件で30回こすり、反射防止膜積層体の耐擦傷性を以下の基準から目視にて評価した。得られた結果を表1に示す。

評価5：傷の発生が全く観察されなかった。

5 評価4：1～5本の傷の発生が観察された。

評価3：6～50本の傷の発生が観察された。

評価2：51～100本の傷の発生が観察された。

評価1：塗膜剥離が観察された。

なお、評価3以上の耐擦傷性であれば、実用上許容範囲であり、評価4以上の耐擦傷性であれば実用上の耐久性が優れていることから好ましく、評価5の耐擦傷性であれば、実用上の耐久性が著しく向上することからさらに好ましいといえる。

②反射率

得られた反射防止膜積層体における反射率（測定波長域における最低反射率）を、分光反射率測定装置（大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ分光光度計U-3410、日立製作所（株）製）により、JIS K7105（測定法A）に準拠して、波長340～700nmの範囲で測定した。

すなわち、アルミの蒸着膜における反射率を基準（100%）として、各波長における反射防止膜積層体（反射防止膜）における最低反射率を測定した。得られた結果を表1に示す。

③濁度（ヘイズ値）および全光線透過率

得られた反射防止膜積層体につき、カラーヘイズメーター（スガ試験機（株）製）を用いて、JIS K7105に準拠してヘイズ値および全光線透過率を測定した。得られた結果を表1に示す。

表 1

	実 施 例										比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
酸化物粒子 (A)														
A-1						78.8								
反応性粒子 (RA)														
RA-1	78.8	78.8	78.8	63.8	19.1		78.8	78.8	19.1	19.1	79.8	63.8	79.5	69.0
RA-2				15.9								15.9		
水酸基含有重合体 (B)														
B-1	3.9	3.9	2.0	2.0	0.4	3.9	0.01	10.0	20.0	40.0				30.0
B-2													6.0	
B-3														
多官能(メ)アクリレート (C)														
C-1	9.8	9.7	11.6	7.9	27.8	9.8	9.8	10.2	8.2	8.2	19.2	7.9	16.5	
C-2		3.3		4.0	50.0		3.9	50.0	30.0			6.9		
光重合開始剤 (D)														
D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.5	0.5		0.5
D-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5		0.5
酸発生剤 (E)														
E-1	6.5	3.3	7.4	5.4	1.6	6.5	6.5		1.6	1.6		4.5		
有機溶剤														
MEK	65.0	65.0	65.0	65.0	82.7	65.0	65.0	65.0	82.7	82.7	54.2	65.0		54.2
シロキサン	36.3	31.7	37.2	38.8	54.1	36.3	36.3	43.3	54.1	54.1	54.2	39.6		54.2
イソブチルメタクリレート	7.0	3.5	6.2	4.5	1.3	7.0	7.0		1.3	1.3		3.7		
n-ブチル		5.4												
2-エタノール		2.7												
合 計	208.3	208.3	208.4	208.3	238.1	208.3	208.3	208.3	238.1	238.1	208.4	208.3	208.3	208.3
固形分含量 (%)	48	48	48	48	42	48	48	48	42	42	48	48	48	48.0
積層体物性														
中間層膜厚 (μm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
反射率 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1
光線透過率 (%)	90	90	89	90	90	90	90	90	90	90	90	89	87	75
ヘイズ (%)	2.3	1.9	2.5	3.0	3.0	2.1	2.2	3.0	3.0	3.0	1.9	1.8	3.0	15.3
耐擦傷性	4	5	4	5	4	4	4	4	4	3	1	1	2	1

表1中、反応性粒子 (RA)、は、各分散ゾルの仕込量中に含まれる微粉末乾燥重量 (有機溶剤を除く) を示す。

表1中の略称の内容を下記に示す。

RA-1 : 合成例2で製造した反応性ジルコニアゾル (A)

RA-2 : 合成例3で製造した反応性針状ATO微粉末ゾル (A)

- B-1 : ブチラール樹脂 (電気化学工業 (株) デンカブチラール 2000-L)
B-2 : ブチラール樹脂 (電気化学工業 (株) デンカブチラール 3000-2)
B-3 : ノボラック樹脂 (荒川化学工業 (株) KP-911)
C-1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
5 C-2 : メラミンアクリレート ((株) 三和ケミカル製 ニカラック MX-302)
D-1 : 酸発生剤 キャタリスト 4050 (三井サイテック (株) 製)
PI-1 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
PI-2 : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ
10 プロパノン-1
MEK : メチルエチルケトン

産業上の利用可能性

- 以上説明したように、本発明によって、優れた塗工性を有し、かつ各種基材の
15 表面に、高硬度及び高屈折率を有するとともに耐擦傷性及び透明性に優れた塗膜
(被膜)を形成し得る硬化性組成物、その硬化物、並びに積層体を提供することが
ができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる
- 5 少なくとも一つの元素の酸化物粒子、(B) 重量平均分子量10000以上の水酸基含有重合体、及び(C) 多官能(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする光硬化性組成物。
2. 前記酸化物粒子(A)に重合性不飽和基を含む有機化合物(R)が結合し
- 10 ていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光硬化性組成物。
3. 前記(B)成分が、ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光硬化性組成物。
- 15 4. 前記(B)成分が、ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の光硬化性組成物。
5. 前記(B)成分が、ポリビニルブチラル樹脂であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の光硬化性組成物。
- 20 6. 前記(B)成分が、ポリビニルブチラル樹脂であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の光硬化性組成物。
7. 前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分に加えて、(D)酸発生剤を
- 25 さらに含有する請求の範囲第1項に記載の光硬化組成物。
8. 請求の範囲第1項に記載の光硬化性組成物を硬化してなる硬化物。
9. 基材上に、請求の範囲第8項に記載の硬化物からなる層を有する積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L51/00, C08F261/00, C08F2/44, C08K3/22, C08K3/36,
B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L51/00-51/08, C08F261/00-261/12, C08F2/44,
C08L33/06-33/16, C08L101/06, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-296401 A (JSR Corp.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims; Par. Nos. [0015] to [0048]; examples (Family: none)	1, 3, 5, 7-9
X	JP 9-151203 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; Par. No. [0010]; examples & WO 97/11975 A1 & CA 2206256 A & EP 795565 A1 & US 6107360 A	1, 3, 5, 7-9
Y	JP 2000-186216 A (JSR Corp.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2002 (21.11.02)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2002 (03.12.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10532

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-143924 A (JSR Corp.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text & WO 00/27931 A1 & EP 1137720 A1 & US 2002/19461 A1	1-9
Y	JP 9-100111 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0074]; examples & AU 7147696 A & WO 97/12942 A1 & EP 877777 A1 & US 6160067 A	2, 4, 6
P, A	JP 2002-160330 A (JSR Corp.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims (Family: none)	1-9
P, A	JP 2002-154183 A (JSR Corp.), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 2001-281878 A (KRI International, Inc.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. Nos. [0017] to [0051]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 11-124467 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 10-330409 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08L51/00, C08F261/00, C08F2/44, C08K3/22, C08K3/36, B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08L51/00-51/08, C08F261/00-261/12, C08F2/44, C08L33/06-33/16, C08L101/06, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2001-296401 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 10. 26, 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0048】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7-9
X	JP 9-151203 A (日本化薬株式会社) 1997. 06. 10, 特許請求の範囲, 【0010】, 実施例 & WO 97/11975 A1 & CA 2206256 A & EP 795565 A1 & US 6107360 A	1, 3, 5, 7-9
Y	JP 2000-186216 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 02

国際調査報告の発送日

03.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J

8 6 1 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-143924 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.05.26, 全文 & WO 00/27931 A1 & EP 1137720 A1 & US 2002/19461 A1	1-9
Y	JP 9-100111 A (日本合成ゴム株式会社) 1997.04.15, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0074】, 実施例 & AU 7147696 A & WO 97/12942 A1 & EP 877777 A1 & US 6160067 A	2, 4, 6
PA	JP 2002-160330 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.06.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2002-154183 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.05.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-281878 A (株式会社関西新技術研究所) 2001.10.10, 特許請求の範囲, 【0017】 - 【0051】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-124467 A (株式会社日本触媒) 1999.05.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-330409 A (株式会社日本触媒) 1998.12.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9